



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6 :
C09D 163/00, B32B 27/38, 5/32

A1

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 96/15203

(43) Internationales
Veröffentlichungsdatum: 23. Mai 1996 (23.05.96)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP95/04496

(22) Internationales Anmeldedatum: 15. November 1995
(15.11.95)

(30) Prioritätsdaten:
P 44 40 860.9 15. November 1994 (15.11.94) DE
195 42 274.0 13. November 1995 (13.11.95) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): DLW
AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Stuttgarter Strasse 75,
D-74321 Bietigheim-Bissingen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): EDINGER, Sabine [DE/DE];
Trollinger Weg 18, D-74348 Lauffen (DE). SCHULZ,
Ditmar [DE/DE]; Weidachstrasse 23, D-74189 Weinsberg
(DE). BAUMGARTNER, Susanne [DE/DE]; Aalenerstrasse
5, D-71640 Ludwigsburg (DE). KASTL, Bernd [DE/DE];
Nelkenweg 18, D-74321 Bietigheim-Bissingen (DE). MAU-
RER, Frank [DE/DE]; Aalenerstrasse 5, D-71640 Ludwigs-
burg (DE).

(74) Anwalt: DEUFEL, Paul; Müller-Boré & Partner, Grafinger
Strasse 2, D-81671 München (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: AM, AU, BG, BR, BY, CA, CZ, EE,
FI, GE, HU, JP, KG, KR, KZ, LT, LV, MD, MX, NO, NZ,
PL, RO, RU, SI, SK, TJ, TM, UA, US, UZ, europäisches
Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU,
MC, NL, PT, SE).

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht.

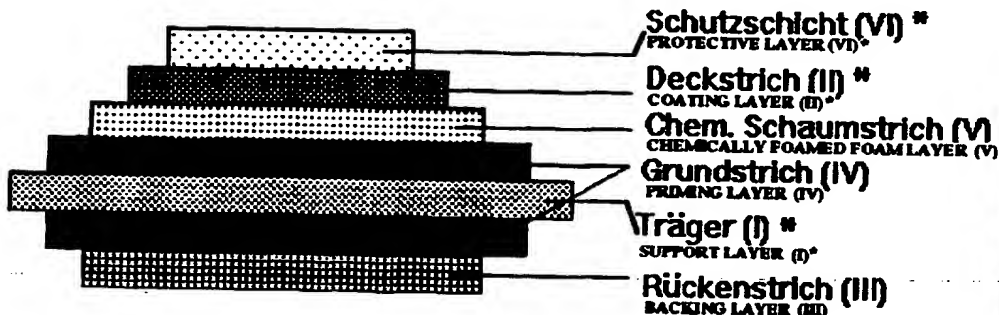
Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen
Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen
eintreffen.

(54) Title: FLAT STRUCTURE MADE OF RENEWABLE RAW MATERIALS

(54) Bezeichnung: FLÄCHENGEBILDE AUS NACHWACHSENDEN ROHSTOFFEN

(57) Abstract

A flat structure has at least one support layer (I) and at least one transparent coating layer (II), an optional backing layer (III) made of a chemically or mechanically foamed material arranged under the support layer (I), and an optional compact or priming layer (IV) arranged between the support layer (I) and the coating layer (II) and/or between the support layer (I) and the backing layer (III). The coating material for layers (II), (III) and (IV) is made of a combination of (a) epoxidation products of unsaturated fatty acid esters having a chain 8 to 22 carbons long with polyvalent aliphatic alcohols with 2 to 6 C atoms and in average more than one epoxide group per molecule; and (b) partial esters of polycarboxylic acids with polyether polyols containing at least one free carboxylic acid group per molecule and a double bond; (c) an optional water-proofing agent; and (d) other optional additives from the group that consists of fillers, pigments, foaming agents and auxiliary substances. The weight ratio between components (a) and (b) lies between 0.6:1 and 1:1.4.



* erfindungsgemäß zwingend vorgesehene Schichten
* ABSOLUTELY REQUIRED LAYERS ACCORDING TO THE INVENTION

(57) Zusammenfassung

Die Erfindung zeigt Flächengebilde aus mindestens einer Trägerschicht (I) und mindestens einem transparenten Deckstrich (II), gegebenenfalls einem unter der Trägerschicht (I) angeordneten Rückenstrich (III) aus einer chemisch oder mechanisch geschäumten Schaumschicht, gegebenenfalls einem Kompakt- oder Grundstrich (IV), der zwischen Trägerschicht (I) und Deckstrich (II) und/oder zwischen Trägerschicht (I) und Rückenstrich (III) angeordnet ist, wobei die Beschichtungsmassen für die Schichten (II), (III), (IV) aus einer Kombination von (a) Epoxidierungsprodukten von Estern ungesättigter Fettsäuren der Kettenlänge C₈ bis C₂₂ mit 2 bis 6 C-Atomen enthaltenden mehrwertigen aliphatischen Alkoholen, die im Durchschnitt mehr als eine Epoxidgruppe pro Molekül enthalten, und (b) Teilestern von Polycarbonsäuren mit Polyetherpolyolen, welche mindestens eine freie Carbonsäuregruppe pro Molekül und eine Doppelbindung enthalten, (c) gegebenenfalls einem Hydrophobierungsmittel, und (d) gegebenenfalls weiteren Zusatzstoffen aus der Gruppe, die aus Füllstoffen, Pigmenten, Treibmitteln, Hilfsstoffen besteht, herstellbar sind, wobei die Komponenten (a) und (b) im Gewichtsverhältnis von 0,6:1 bis 1:1,4 verwendet werden.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

FLÄCHENGEBILDE AUS NACHWACHSENDEN ROHSTOFFEN

Die Erfindung betrifft den in den Patentansprüchen angegebenen Gegenstand.

Die Erfindung betrifft insbesondere ein mehrschichtiges Flächengebilde aus nachwachsenden Rohstoffen, wie z.B. Bodenbeläge oder Fliesen. Das erfindungsgemäße Flächengebilde besteht aus einer Trägerschicht (I) und mindestens einem transparenten Deckstrich, z.B. der Nutzschicht. Weiterhin können ein Rückenstrich, gegebenenfalls ein Kompaktstrich oder Grundstrich, der zwischen der Trägerschicht und dem Deckstrich und/oder zwischen Trägerschicht und Rückenstrich angeordnet ist, im erfindungsgemäßen Flächengebilde vorgesehen sein. Gegebenenfalls kann auch eine chemisch geschäumte Schicht unter dem Deckstrich angeordnet sein. Diese chemische Schaumschicht kann chemisch geprägt werden.

Die Erfindung betrifft daher insbesondere weichmacherfreie Bodenbeläge auf der Basis nachwachsender Rohstoffe, gegebenenfalls mit chemisch oder mechanisch geschäumten Schaumschichten, wobei diese auch chemisch geprägt sein können.

PVC-Kunststoffbeläge finden heute in großem Umfang aufgrund ihrer vielfältigen dekorativen Möglichkeiten, weitgehender Beständigkeit gegenüber Abnutzung, leichten Pflegbarkeit und Preiswürdigkeit Verwendung.

CV-Bodenbeläge (Cushion Vinyls) werden aus PVC-Plastisolen im Streichverfahren auf einer Trägerschicht oder einer Releasepapierunterlage und anschließendem Gelieren hergestellt. Die Plastisole bestehen aus PVC-Teilchen, Weichmachern, Stabilisatoren und üblichen Hilfs- und Füllstoffen, die im Gelierofen zu einer Matrix

zusammensintern.

Durch Zufügen von chemischen Treibmitteln kann eine Schicht zusätzlich noch thermisch verschäumt werden, wobei durch Aufbringen von Inhibierungsmitteln auf bestimmte Bereiche noch eine zusätzliche Strukturierung erreicht werden kann.

Selbstverständlich können in diesen Belägen auch mechanische Schäume verwendet werden wie sie allgemein bekannt sind und später noch in Beispielen gezeigt werden.

Es ist auch möglich, durch Aufbringen mehrerer Schichten unterschiedlicher Zusammensetzung die Eigenschaften in sehr weitem Maße zu variieren.

Obwohl PVC von seiner Wirtschaftlichkeit und seinen Eigenschaften her an sich ein idealer Werkstoff ist, verlangen jedoch die immer stärker zu berücksichtigenden ökologischen Aspekte - Vermeidung von flüchtigen Weichmachern und Lösemitteln (VOC) und halogenhaltigen Produkten sowie Recyclefähigkeit - Bodenbeläge zu suchen, welche PVC- und weichmacherfrei sind.

Aus technischen und wirtschaftlichen Gründen ist es jedoch sinnvoll, die vorhandenen Produktionseinrichtungen beizubehalten.

Weiterhin sollte der Bodenbelag auch dessinierbar sein und aus unterschiedlichen Schichten bestehen, von denen eine oder mehrere geschäumt sind.

Die oben beschriebenen Forderungen werden bis jetzt von keinem bekannten System erfüllt.

Nach dem sogenannten Furukawa Verfahren ist es bekannt, vernetzte PE-Schäume herzustellen, indem man Polyethylen, Azodicarbonamid und Dicumolperoxid mit Hilfe eines Extruders und Breitschlitzdüse zu einem Film oder einer Platte extrudiert, wobei die Extrusion bei einer Temperatur erfolgen muß, bei der das PE

flüssig ist, das Vernetzungsmittel und das Schäummittel aber noch nicht zersetzt ist.

Erst in einem nachgeschalteten Schäumofen wird das Polyethylen geschäumt und gleichzeitig vernetzt.

Eine wirtschaftliche Herstellung von Bodenbelägen ist nach diesem Verfahren jedoch nicht gegeben.

Bekannt ist außerdem, daß man Mischungen aus EVA mit PE oder reines EVA mit Füllstoffen, Aktivatoren, Treibmitteln und gegebenenfalls Vernetzungsmitteln unter 100°C mischen kann. Nach dem Granulieren dieser Mischmassen und Einfüllen in Formen lassen sich auch kompliziert geformte, thermisch geschäumte Teile durch Erhitzen auf die Zerfallstemperatur des Treibmittels daraus erhalten.

Leider ist diese Anwendung nur für kleinere Teile anwendbar.

Weiterhin ist bekannt, weichmacherfreie Polyurethanschäume durch mechanisches Verschäumen der Komponenten unter Einpressung von Luft zu erzeugen, jedoch kann das Verschäumen dabei nicht inhibiert und dadurch eine Struktur erzeugt werden.

In der DE 3903669 A1 ist ferner beschrieben, wie ein Bodenbelag aus Polymethylmethacrylat, Weichmachern und den üblichen Füll- und Hilfsstoffen, ähnlich einem PVC-CV-Bodenbelag hergestellt werden kann. Nachteilig bei diesem Verfahren ist aber u. a. der relativ hohe Weichmacheranteil im Bodenbelag.

Ein schon seit langer Zeit bekannter Bodenbelag, ebenfalls auf der Basis nachwachsender Rohstoffe, ist Linoleum. Das zum Teil komplizierte und langwierige Verfahren zur Herstellung von Linoleum ist ausführlich in Ullmanns Enzyklopädie Band 12 (1976), Seite 24 ff. und Encycl. of Pol.Sci. and Tech. Vol. 1, 1964, Seite 403 ff. beschrieben.

Wegen des langwierigen Herstellverfahrens ist schon mehrfach versucht worden, den Herstell- und Reifungsprozeß von Linoleum zu beschleunigen.

In der EP 0174042 und EP 0228116 werden 2-Komponentensysteme beschrieben, welche zur Verarbeitung auf üblichen Anlagen zur Linoleumherstellung geeignet sind, nicht jedoch für das Streichverfahren.

Aus technischen Gründen kommen auch die in der DE 2241535 A1 beschriebenen Massen für die gewünschte und geforderte Anwendung nicht in Frage. Als Vernetzer dienen hier Verbindungen mit normalen aliphatischen Carbonsäuregruppen, wie z.B. die Zitronensäureteilester. Diese können die Forderung nicht erfüllen, daß sie nach den genannten kurzen Aufheizzeiten auf kontinuierlich arbeitenden Beschichtungsanlagen schon klebfrei sind. Weiterhin sind Zitronensäureester, also Monoalkylester der Zitronensäure oder Polyzitronensäure mit höheren Alkoholen der Kettenlänge C_8 bis C_{22} aufgrund des Herstellungsverfahrens sehr teure Substanzen.

Die DE 4135664 A1 beschreibt Beschichtungsmassen, die auf nachwachsenden Rohstoffen basieren und zum Beschichten von textilen Flächengebilden oder von Releasepapier dienen. Die Beschichtungsmassen bestehen aus einer Kombination von

- a) Epoxidierungsprodukten von Estern ungesättigter Fettsäuren der Kettenlänge C_8 bis C_{22} mit 2 bis 6 C-Atomen enthaltenden mehrwertigen aliphatischen Alkoholen, die im Durchschnitt mehr als eine Epoxidgruppe pro Molekül enthalten, und
- b) Teilestern von Polycarbonsäuren mit Polyetherpolyolen, welche mindestens zwei freie Carbonsäuregruppen pro Molekül und in α,β -Stellung zu den freien Carbonsäuregruppen eine Doppelbindung enthalten, und
- c) einem Hydrophobierungsmittel.

In den Beispielen der DE 4135664 A1 wird als Komponente a) epoxidiertes Leinöl (18,1 g) und als Komponente b) ein Halbester aus Maleinsäureanhydrid und

Dipropylenglykol (16 g), im Molverhältnis von 0,8:1 bis 1:1,2, eingesetzt.

C. 2
Line 61 →

Die DE 41 35 664 A1 beschreibt als Beispiel einen Bodenbelag mit einer ersten Schicht, die neben epoxidiertem Leinöl und Halbester aus Maleinsäureanhydrid und Dipropylenglykol und, auf die Menge dieser beiden bezogen, 20 % Kaolin und 9 % Stearat enthält, einer zweiten Schicht aus dem gleichen epoxidierten Leinöl und einem Halbester von Maleinsäure mit Polypropylenglykol, die, auf die Menge dieser beiden Komponenten bezogen, 23 % Kaolin und 8 % Stearat enthält und in die ein Glasfaservlies einkaschiert und eingewalzt ist und einem Deckstrich, wobei der Belag bei 150°C bis 180°C verfestigt wird. Nachteilig ist jedoch, daß die oberste Schicht dieses Belages sehr rauh und nicht transparent ist. Weiterhin sind in den beschriebenen Rezepturen keine Schäummittel enthalten; sie sind also weder chemisch noch mechanisch schäumbar. Die beschriebenen Rückenbeschichtungen (Beispiel 2) erfordern eine umständliche Herstellung mit teurem Trennpapier; sie weisen keinen Schaum auf und sind damit ohne Trittkomfort. Weiterhin zeigt sich, daß die Oberfläche der beschriebenen Beläge nicht genügend schmutzabweisend sind und eine schlechte Durchhärtung aufweisen.

187
Paragraph →

Es ist daher Aufgabe der Erfindung, ein verbessertes Flächengebilde aus nachwachsenden Rohstoffen anzugeben, das die obigen Nachteile vermeidet und außerdem gegebenenfalls eine Schicht aufweist, die drossinierbar ist. Weiterhin soll ein mehrschichtiger Belag aus Beschichtungsmassen gebildet werden, von denen wenigstens die Masse für eine Schicht chemisch oder mechanisch schäumbar ist und auch der Gesamtaufbau einfach herstellbar ist.

Diese Aufgabe wird durch das Flächengebilde nach Patentanspruch 1 gelöst.

In den Unteransprüchen sind vorteilhafte Ausführungsformen der Erfindung enthalten.

→ Die Erfindung betrifft daher ein Flächengebilde aus mindestens einer Trägerschicht (I) und mindestens einem transparenten Deckstrich (II), gegebenenfalls einem unter der Trägerschicht (I) angeordneten Rückenstrich (III) aus einer chemisch oder

mechanisch geschäumten Schaumschicht, gegebenenfalls einem Kompakt- oder Grundstrich (IV), der zwischen Trägerschicht (I) und Deckstrich (II) und/oder zwischen Trägerschicht (I) und Rückenstrich (III) angeordnet ist, wobei die Beschichtungsmassen für die Schichten (II), (III), (IV) aus einer Kombination von

- (a) Epoxidierungsprodukten von Estern ungesättigter Fettsäuren der Kettenlänge C_8 bis C_{22} mit 2 bis 6 C-Atomen enthaltenden mehrwertigen aliphatischen Alkoholen, die im Durchschnitt mehr als eine Epoxidgruppe pro Molekül enthalten, und
- (b) Teilestern von Polycarbonsäuren mit Polyetherpolyolen, welche mindestens eine freie Carbonsäuregruppe pro Molekül und eine Doppelbindung enthalten,
- (c) gegebenenfalls einem Hydrophobierungsmittel, und
- (d) gegebenenfalls weiteren Zusatzstoffen aus der Gruppe, die aus Füllstoffen, Pigmenten, Treibmitteln, Hilfsstoffen besteht,

herstellbar sind, wobei die Komponenten (a) und (b) im Gewichtsverhältnis von 0,6:1 bis 1:1,4 verwendet werden.

Erfindungsgemäß wird daher ein CV-ähnlicher Bodenbelag erzeugt, ohne dabei PVC oder Weichmacher zu verwenden. Es wurde dabei festgestellt, daß überraschenderweise die mechanischen Werte als auch die schmutzabweisenden Eigenschaften des erfindungsgemäßen Flächengebildes, d.h. des Bodenbelags oder der Fliesen, durch die Verwendung von Sikkativen noch einmal gesteigert werden konnten.

Bei den Sikkativen wurde festgestellt, daß überraschenderweise eine Kombination von Cer und Kobalt oder andererseits eine Kombination von Kobalt, Lithium und Calcium oder eine Kombination von Mangan, Lithium und Calcium besonders gute Effekte zeigten, d.h. der Härtevorgang der Mischungen wurde beschleunigt, und sehr gute schmutzabweisende Eigenschaften des erfindungsgemäßen Belags wurden erreicht.

3rd
paragraph

Die erfindungsgemäßen Flächengebilde, d.h. die Bodenbeläge oder die Fliesen

werden derart hergestellt, daß man in an sich bekannter Weise eine Kombination der obengenannten Komponenten a) und b) im Gewichtsverhältnis von 0,6:1 bis 1:1,4 sowie insbesondere von 0,6:1 bis 1:1,2, Füllstoffe, und bei der Masse für den Deckstrich, ggf. mindestens 15 Gew.% Hydrophobierungsmittel und bei der Masse für einen chemischen Schaum ein Treibmittel und gegebenenfalls für jede Schaummasse einen Schaumstabilisator vermischt und zu einer Paste verarbeitet und diese Pasten dann in an sich bekannter Weise zu mehrschichtigen Bodenbelägen verarbeitet.

Die Streichpasten für das erfindungsgemäße Flächengebilde enthalten - bis auf den Deckstrich (bis maximal 2% Kieselsäure) - alle größere Füllstoffmengen, nämlich Mengen von 30 Gew.% bis 75 Gew.%, bezogen auf die Mischung aus Öl und Halbester, insbesondere 40 bis 60 Gew.% Füllstoff, wobei im Kompaktstrich vorzugsweise 20 bis 45 Gew.%, insbesondere 40 Gew.%, und im chemischen Schaum 60 bis 100 Gew.%, vorzugsweise 80 Gew.% Füllstoff eingesetzt werden, während in den Massen für den mechanischen Schaum meist nur wenig, vorzugsweise nicht mehr als 10 Gew.%, z.B. 1 bis 10 Gew.%, noch bevorzugter nicht mehr als 5 Gew.% Füllstoff enthalten sind. Alle %-Angaben sind immer auf die Gesamtmenge an epoxidiertem Öl und Halbester bezogen, wenn nichts anderes angegeben ist.

2nd p.
Der Deckstrich ist transparent, da man nämlich dann die darunterliegende Schicht bedrucken kann und ein bedrucktes Flächengebilde erhält, das hohe mechanische Festigkeit und sehr gute schmutzabweisende Eigenschaften hat. Als Beispiel für eine solche Anwendung sei auf einen Mehrschichtbelag mit Parkettmuster, aber auch auf Wachstuche und Kunstleder oder Schutzschichten für Glas verwiesen.

Die Beläge enthalten somit verhältnismäßig hohe Anteile an Zusatzstoffen, insbesondere mineralischen Füllstoffen aus der Gruppe Kreide, Bariumsulfat, Kieselsäure, Kaolin und Talkum, jedoch ggf. auch an Holzmehl, Korkmehl, Glasmehl, Textilfasern oder Pflanzenfasern, die auch im Gemisch vorliegen können, wobei die Füllstoffmenge im gesamten Bodenbelag bis zu 70 Gew.-%, bei schaumfreien

column
4 lines
30-

Belägen vorzugsweise 30 bis 60 Gew.-% und bei Bodenbelägen mit chemisch geschäumten Schichten vorzugsweise 40 bis 60 Gew.-% des gesamten Bodenbelages betragen kann.

column 4
lines 40-45

Bei Massen für chemisch geschäumte Schichten liegt die Menge an Treibmittelfstoffen im üblichen Bereich bis zu ca. 15 Gew.-%, wobei sonstige übliche Hilfsstoffe ca. bis zu 15 Gew.-% betragen können.

→

Vorzugsweise bestehen die Bodenbeläge aus drei, vier oder fünf Lagen, nämlich einem Kompakt-, evtl. einem chemischen Schaum- und einem transparenten Deckstrich und einem Träger- und gegebenenfalls einem chemisch geschäumten Rückenstrich, wobei der chemische Schaum natürlich auch durch einen mechanischen Schaum ersetzt sein kann oder beide Sorten von Schaum vorliegen können. Falls zwischen dem Kompaktstrich und dem Deckstrich eine chemisch geschäumte Schicht angeordnet wird, kann diese in einer besonderen Ausführungsform der Erfindung chemisch geprägt werden. Dazu trägt man auf dem Kompaktstrich eine Paste auf. Diese Paste enthält ein Treibmittel und einen Kicker; darunter versteht man Polyole, Harnstoff, Zink-, Blei- oder Kadmiumverbindungen, wobei ZnO bevorzugt ist, welche die Zersetzungstemperatur des Treibmittels erniedrigen. Der Pastenstrich wird nun unterhalb der Zersetzungstemperatur des Treibmittels vernetzt. In der nächsten Fabrikationsstufe wird die bestrichene Paste mit dem Tiefdruckmuster versehen. Den Druckfarben, die im fertigen Belag tief sein sollen, wird ein Inhibitor zugesetzt. Der Inhibitor schwächt die Wirkung des Kickers oder hebt sie ganz auf, so daß die Zersetzung des Treibmittels nach höheren Temperaturen verschoben wird. Geeignete Substanzen mit Inhibitorwirkung sind z.B. Benzotriazolderivate, Trimellithsäureanhydrid und dergleichen. Durch Variation der Menge des zugesetzten Inhibitors lassen sich verschiedene Relieftiefen erreichen. Über dieser chemisch geschäumten Schicht mit aufgebrachtem Reliefmuster kann dann eine Schutzschicht aus Polymeren bzw. Copolymerisaten oder Wachsen angeordnet werden. Dies ist deshalb von Vorteil, da der Mehrschichtbelag alkaliempfindlich ist und daher eine Schutzschicht aus (Co)Polymeren, d.h. aus ungesättigten härtbaren Lacksystemen sehr vorteilhaft ist. Beispiele für diese ungesättig-

column 4
line 67 *

ten härtbaren Lacksysteme sind Polyacrylate, Polymethacrylate, Polyurethane und Mischungen derselben. Es kann aber auch z.B. Carnaubawachs eingesetzt werden. Die Schutzschicht sollte aus mit dem Deckstrich verträglichen (Co)Polymeren hergestellt sein.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Bodenbeläge kann, wie oben schon beschrieben ist, analog zur Herstellung entsprechender PVC-Beläge erfolgen.

Column 5
line 12

Es handelt sich insbesondere um ein kontinuierliches Verfahren, welches ähnlich der CV-Herstellung nacheinander mit unterschiedlichen Pasten einen Gesamtaufbau eines Bodenbelages beschreibt. Ein solches Verfahren kann auch, wie schon erwähnt, die Schäumung, insbesondere die chemische Schäumung umfassen und führt zu einem Belag mit Bedruckbarkeit.

3rd P. Die Komponente a) ist ein Epoxidierungsprodukt eines natürlichen ungesättigten Fettes oder Öles und die Komponente b) besteht aus Teilestern von Polycarbonsäuren, z.B. solchen mit Doppelbindungen, mit Polyethylenglykolen, wobei die Kettenlänge des Polyethylenglykols 2 bis 10 Ethylenoxid-Einheiten aufweist und dabei Teilester noch mindestens eine freie Carbonsäuregruppen enthalten. In einer anderen Ausführungsform der Erfindung können als Komponente b) auch Teilester von Polycarbonsäuren mit Polyetherpolyolen eingesetzt werden, welche mindestens zwei freie Carbonsäuregruppen pro Molekül und in α,β -Stellung zu den freien Carbonsäuregruppen eine Doppelbindung enthalten.

Column 5
line 24

Weitere bevorzugte Komponenten b) sind nämlich Teilester von Polycarbonsäuren mit Polytetramethylenglykolethern oder von Polycarbonsäuren mit Polyisobutylen-glykolen ebenfalls von der Kettenlänge 2 bis 10.

Als Polycarbonsäure bei der Komponente b) kommen insbesondere Maleinsäure oder Maleinsäureanhydrid, oder Itaconsäure in Frage.

Die Herstellung des Belages erfolgt zum Beispiel, indem die Komponenten zu einer

Column 5
line 42

Paste vermischt, mittels Beschichtungsvorrichtungen auf eine Bahn in entsprechende Dicke aufgetragen, gegebenenfalls aufgeschäumt und in bekannter Art verfestigt werden. Es können auch schaummittelhaltige und schaummittelfreie Schichten zu einer Bahn verbunden und gleichzeitig oder in aufeinanderfolgenden Schritten aufgeschäumt und verfestigt werden.

Ein besonders bevorzugtes Material der Komponente b) ist ein Teilester der Fa. Th. Böhme KG, Geretsried, der dort unter der Bezeichnung Ateval® VNR 1 erhältlich ist und ein 2-Butendicarbonsäure-oxybis(methyl-2,1-ethandiyl)ester ist.

Als Hilfsstoffe im Sinne der vorliegenden Erfindung sind Acrylate, wie z.B. Polymethylmethacrylat, zu verstehen, die in die Nuttschicht eingearbeitet werden, um die Haftung zwischen dem aufgetragenen UV-Lack und der Nuttschicht, d.h. dem Deckstrich zu verbessern. Weiterhin kann als Hilfsstoff Leinöl im Deckstrich in Mengen von 1 bis 10 Gew.% enthalten sein.

Als Treibmittel im erfindungsgemäßen Sinne werden im Rückenstrich 1 bis 5% Azodicarbonsäureamid oder Sulfohydrazide verwendet, wobei insbesondere 3 Gew.% Treibmittel bevorzugt sind. Wie bereits oben erwähnt ist, können auch Kicker bei dem chemischen Prägeverfahren eingesetzt werden, um die Zersetzungstemperatur des Treibmittels zu erniedrigen. Erfindungsgemäß wird hier insbesondere Zinkoxid eingesetzt.

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung. Sie zeigen die verschiedenen Pasten und zwar in bevorzugtem Bereich der Bestandteile wie jeweils im Ausführungsbeispiel:

Beispiel 1

Kompaktstrich

Ateval® VNR 1

40 bis 60 kg,
insbesondere 50 kg

Epoxidiertes Sojaöl

35 bis 80 kg,
insbesondere 40 kg

11

Epoxidiertes Leinöl	20 bis 46 kg, insbesondere 25 kg
Calciumcarbonat	20 bis 50 kg, insbesondere 40 kg
Titandioxid	5 bis 20 kg, insbesondere 5 kg

Beispiel 2

Chemischer Schaum

Ateval® VNR 1	40 bis 60 kg, insbesondere 50 kg
Epoxidiertes Sojaöl	20 bis 35 kg, insbesondere 25 kg
Epoxidiertes Leinöl	40 bis 60 kg, insbesondere 50 kg
Treibmittelgemisch	2 bis 25 kg, insbesondere 12 kg
Calciumcarbonat	60 bis 100 kg, insbesondere 80 kg

Beispiel 3

transparenter Deckstrich

Ateval® VNR 1	40 bis 60 kg, insbesondere 50 kg
Epoxidiertes Leinöl	20 bis 58 kg, insbesondere 27 kg
Leinöl	2 bis 10 kg, insbesondere 3 kg
Kieselsäure	2 bis 5 kg insbesondere 2 kg
Polymethylmethacrylat	1 bis 5 kg, insbesondere 2 kg
Sikkative	2×10^{-1} bis 10^{-2} % Metallgehalt, insbesondere 10^{-1} %

gegebenenfalls:

Hoechst Wachs E (Montanwachs, also Ester der Montan- säure)	12 bis 34 kg, insbesondere 22 kg
--	-------------------------------------

Beispiel 4 mechanischer Schaum

Ateval® VNR 1	40 bis 60 kg, insbesondere 50 kg
Epoxidiertes Sojaöl	30 bis 43 kg, insbesondere 35 kg
Epoxidiertes Leinöl	15 bis 27 kg, insbesondere 20 kg
Schaumstabilisator	1,5 bis 3 kg, insbesondere 2 kg
Titandioxid	1 bis 5 kg, insbesondere 2 kg

Bei der Herstellung von Bodenbelagsbahnen liegen Reaktionszeiten bei dieser Paste (Reaktions- und Ausschäumzeiten) bei 2 - 12 Minuten. Die erforderlichen Temperaturen liegen zwischen 140 bis 200°C, vorzugsweise 170 bis 190°C. Die wieder abgekühlten Bahnen erweisen sich anschließend als trocken und nicht mehr klebend, so daß sie unmittelbar der Konfektionierung und Verpackung zugeführt werden können.

Beispiel einer erfindungsgemäßen Zusammensetzung:

- Träger	60 g/m ²
- Grundstrich	400 g/m ²
- chem. Schaumstrich	550 g/m ²
- Deckstrich	400 g/m ²
- Rückenstrich	1200 g/m ²

In Figur 1 wird beispielhaft ein erfindungsgemäßes mehrschichtiges Flächengebilde gezeigt. Dabei sind insbesondere die zwingend vorgeschriebenen Schichten mit einem "*" gekennzeichnet.

Die obigen Werte gelten für gewöhnliche Bodenbeläge mit Abweichungen von $\pm 25\%$. Normalerweise soll der Bodenbelag 1,1 bis 3 mm Dicke haben, insbesondere etwa 2 mm.

Wenn jedoch eine besonders gute Trittschalldämmung gewünscht ist, soll die Schaumschicht besonders dick sein. Für einen Verbundbelag mit Schaumstrich kann eine Dicke des Schaumstriches von 0,3 mm, was nach dem Vernetzen und Schäumen ca. 0,9 mm Schaumschicht ergibt, angegeben werden. Diese Schicht kann erfindungsgemäß ohne weiteres erhöht und die Dicken der anderen Schichten entsprechend erniedrigt werden, um z.B. eine Gesamtdicke von 2 mm einzuhalten.

Für die Dessinierung bzw. Strukturierung der Oberfläche kann ein mechanisches Prägen, chemisches Prägen oder Siebdruck (Rotoscreen-Verfahren) vorgesehen sein.

Erfindungsgemäß wird der Deckstrich füllstofffrei oder praktisch füllstofffrei ausgebildet, so daß er transparent ist und somit die darunterliegende Schicht vor Aufbringen des Deckstriches bedruckt werden kann und die transparente Deckschicht dann in den üblichen Herstellungsanlagen für Bodenbeläge aufgebracht.

Patentansprüche

1. Flächengebilde aus mindestens einer Trägerschicht (I) und mindestens einem transparenten Deckstrich (II), gegebenenfalls einem unter der Trägerschicht (I) angeordneten Rückenstrich (III) aus einer chemisch oder mechanisch geschäumten Schaumschicht, gegebenenfalls einem Kompakt- oder Grundstrich (IV), der zwischen Trägerschicht (I) und Deckstrich (II) und/oder zwischen Trägerschicht (I) und Rückenstrich (III) angeordnet ist, wobei die Beschichtungsmassen für die Schichten (II), (III), (IV) aus einer Kombination von
 - (a) Epoxidierungsprodukten von Estern ungesättigter Fettsäuren der Kettenlänge C_8 bis C_{22} mit 2 bis 6 C-Atomen enthaltenden mehrwertigen aliphatischen Alkoholen, die im Durchschnitt mehr als eine Epoxidgruppe pro Molekül enthalten, und
 - (b) Teilestern von Polycarbonsäuren mit Polyetherpolyolen, welche mindestens eine freie Carbonsäuregruppe pro Molekül und eine Doppelbindung enthalten,
 - (c) gegebenenfalls einem Hydrophobierungsmittel, und
 - (d) gegebenenfalls weiteren Zusatzstoffen aus der Gruppe, die aus Füllstoffen, Pigmenten, Treibmitteln, Hilfsstoffen besteht,herstellbar sind, wobei die Komponenten (a) und (b) im Gewichtsverhältnis von 0,6:1 bis 1:1,4 verwendet werden.
2. Flächengebilde nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß unter dem Deckstrich (II) ein chemischer Schaumstrich (V) zum chemischen Prägen angeordnet ist.
3. Flächengebilde nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß über dem Deckstrich (II) eine Schutzschicht (VI) aus ungesättigten härtbaren Lacksystemen angeordnet ist, wobei die Polymere oder Copolymere für die Lacksysteme ausgewählt sind aus der Gruppe aus Polyacrylaten, Polymethacrylaten, Polymethanen und Mischungen davon.

4. Flächengebilde nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Polycarbonsäure der Komponente (b) 2 bis 10 Kohlenstoffatome aufweist.
5. Flächengebilde nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Polycarbonsäure eine Dicarbonsäure ist.
6. Flächengebilde nach einem der vorhergehenden Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Dicarbonsäure ausgewählt ist aus der Gruppe, die aus Itaconsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, deren Anhydride oder deren Gemischen besteht.
7. Flächengebilde nach einem der vorhergehenden Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß in der Masse für den Deckstrich (II) 12 bis 34 Gew.% Hydrophobierungsmittel, bezogen auf die Mischung an epoxidiertem Öl und Halbester, enthalten sind.
8. Flächengebilde nach einem der vorhergehenden Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß in den Beschichtungsmassen für den Deckstrich nicht mehr als 2 Gew.% Füllstoff enthalten sind.
9. Flächengebilde nach einem der vorhergehenden Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß in der Beschichtungsmasse für den Kompakt- oder Grundstrich (IV) 20 bis 50 Gew.% Füllstoff, insbesondere 40 Gew.% Füllstoff, bezogen auf epoxidiertes Öl und Halbester, enthalten sind.
10. Flächengebilde nach einem der vorhergehenden Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß in der Beschichtungsmasse für die chemisch geschäumte Schaumschicht (V) 60 bis 100 Gew.% Füllstoff, insbesondere 80 Gew.% Füllstoff, bezogen auf epoxidiertes Öl und Halbester, enthalten sind.
11. Flächengebilde nach einem der vorhergehenden Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß in der Beschichtungsmasse für die mechanisch ge-

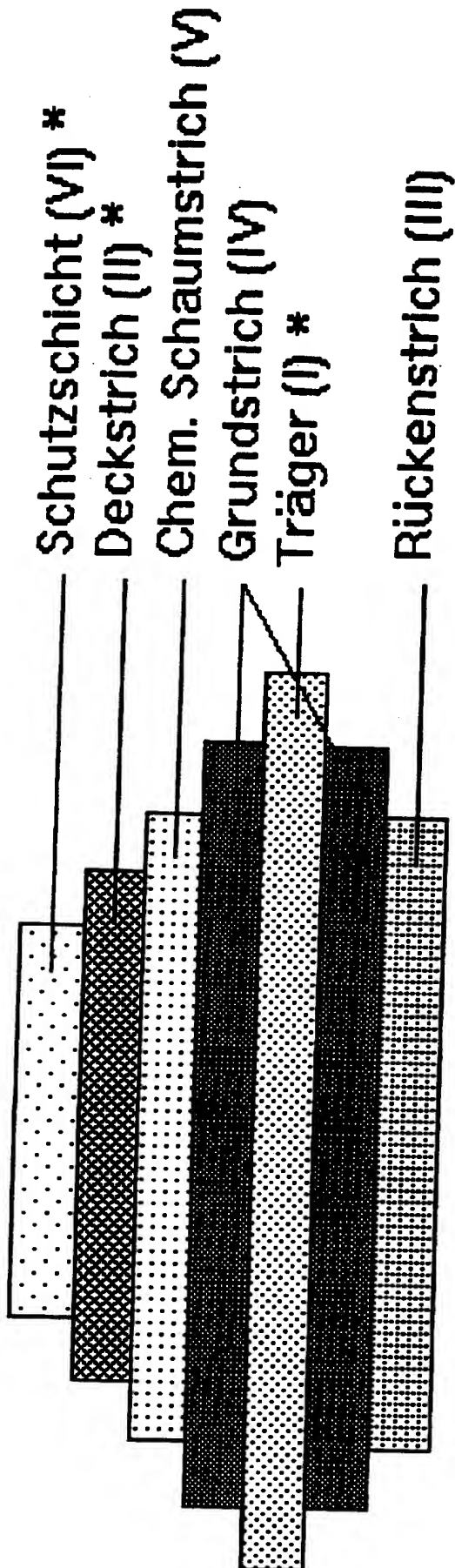
schäumte Schaumschicht bis zu 10 Gew.% Füllstoff, bezogen auf das epoxidierte Öl und Halbester, vorhanden sind.

12. Flächengebilde nach irgendeinem der vorhergehenden Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß in den Beschichtungsmassen bis zu 15 Gew.% sonstige verarbeitungsbedingte Hilfsstoffe aus der Gruppe Acrylate, Polymethylmethacrylate, Leinöl, Härtingsbeschleuniger, Treibmittel und Kicker, vorhanden sind.
13. Flächengebilde nach einem der vorhergehenden Ansprüche 1 bis 6, 10 und 12, dadurch gekennzeichnet, daß in der Beschichtungsmasse für die chemisch geschäumte Schaumschicht (V) bis zu 15 Gew.%, bezogen auf epoxidiertes Öl und Halbester, an Treibmittel enthalten sind.
14. Flächengebilde nach einem der vorhergehenden Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß in der Beschichtungsmasse für den Deckstrich Sikkativ in einer Menge von 2×10^{-1} bis 10^{-2} % Metallgehalt, insbesondere 10^{-1} %, bezogen auf epoxidiertes Öl und Halbester, vorhanden sind.
15. Flächengebilde nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß es Verbindungen der Metalle Al, Li, Ca, Fe, Mg, Mn, Pb, Zn, Zr, Ce, Co einzeln oder in Abmischungen davon enthält.
16. Flächengebilde nach einem der vorhergehenden Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß als Füllstoffe mineralische Füllstoffe aus der Gruppe Kreide, Bariumsulfat, Kieselsäure, Kaolin, Talkum oder Holzmehl, Korkmehl, Glas, Textil- oder Glasfasern oder Pflanzenfasern in den Beschichtungsmassen enthalten sind oder eingearbeitet werden.
17. Flächengebilde nach einem der Ansprüche 1 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß als Hydrophobierungsmittel Polyethylenwachs, Fischer Tropsch Hartparaffin, tierische Wachse, pflanzliche Wachse oder Mineralwachse

vorliegen.

18. Flächengebilde gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß es ein Bodenbelag oder eine Fliese ist.

1/1



* erfindungsgemäß zwingend vorgesehene Schichten

FIG. 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP 95/04496

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C09D163/00 B32B27/38 B32B5/32

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C09D B32B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP,A,0 539 916 (DR. TH. BÖHME KG CHEM. FABRIK GMBH & CO.) 5 May 1993 see page 2, line 1-50; claims 1-5,10,11; examples 2,3	1-18
Y	& DE,A,41 35 664 cited in the application	1-18
Y	DE,A,39 03 669 (PEGULAN - WERKE AG) 12 July 1990 cited in the application see page 3, line 30 - page 4, line 45; claims 4-8; examples 1-4	1-18
A	DE,A,14 94 405 (ASHLAND OIL AND REFINING CO.) 19 March 1970 see page 6, line 1 - page 9, paragraph 1; claims 1-3,6-8; table 1 see page 11, line 23 - page 15	1,8,9
-/--		

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

11 April 1996

Date of mailing of the international search report

19.04.96

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Derz, T

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 95/04496

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US,A,5 082 708 (KAUFFMAN ET AL.) 21 January 1992 see claims 43-45; figures 7-10 ---	13,18
A	US,A,3 819 438 (WITMAN) 25 June 1974 see claims 1-6; figures 1,2 -----	2,3,18

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP 95/04496

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-539916	05-05-93	DE-A- 4135664	06-05-93
DE-A-3903669	12-07-90	DE-D- 59005146 EP-A- 0381971	05-05-94 16-08-90
DE-A-1494405	19-03-70	GB-A- 1101380 NL-A- 6413661	26-05-66
US-A-5082708	21-01-92	NONE	
US-A-3819438	25-06-74	US-A- 3870591	11-03-75

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internation. Aktenzeichen

PCT/EP 95/04496

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C09D163/00 B32B27/38 B32B5/32

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C09D B32B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	EP,A,0 539 916 (DR. TH. BÖHME KG CHEM. FABRIK GMBH & CO.) 5.Mai 1993 siehe Seite 2, Zeile 1-50; Ansprüche 1-5,10,11; Beispiele 2,3	1-18
Y	& DE,A,41 35 664 in der Anmeldung erwähnt	1-18
Y	DE,A,39 03 669 (PEGULAN - WERKE AG) 12.Juli 1990 in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 3, Zeile 30 - Seite 4, Zeile 45; Ansprüche 4-8; Beispiele 1-4	1-18
A	DE,A,14 94 405 (ASHLAND OIL AND REFINING CO.) 19.März 1970 siehe Seite 6, Zeile 1 - Seite 9, Absatz 1; Ansprüche 1-3,6-8; Tabelle 1 siehe Seite 11, Zeile 23 - Seite 15	1,8,9

	-/-	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nachteilig ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

11.April 1996

Abschließdatum des internationalen Recherchenberichts

19-04-1996

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Derz, T

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US,A,5 082 708 (KAUFFMAN ET AL.) 21.Januar 1992 siehe Ansprüche 43-45; Abbildungen 7-10 ---	13,18
A	US,A,3 819 438 (WITMAN) 25.Juni 1974 siehe Ansprüche 1-6; Abbildungen 1,2 -----	2,3,18

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationaler Aktenzeichen

PCT/EP 95/04496

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A-539916	05-05-93	DE-A- 4135664	06-05-93
DE-A-3903669	12-07-90	DE-D- 59005146 EP-A- 0381971	05-05-94 16-08-90
DE-A-1494405	19-03-70	GB-A- 1101380 NL-A- 6413661	26-05-66
US-A-5082708	21-01-92	KEINE	
US-A-3819438	25-06-74	US-A- 3870591	11-03-75